

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-001987

(43)Date of publication of application : 06.01.2005

(51)Int.Cl. C30B 29/22  
C30B 9/12  
C30B 19/02  
H01L 27/105

(21)Application number : 2004-150881

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &amp; TECHNOLOGY AGENCY

(22)Date of filing : 20.05.2004

(72)Inventor : KOINUMA HIDEOMI  
MATSUMOTO YUJI  
TAKAHASHI RYUTA

(30)Priority

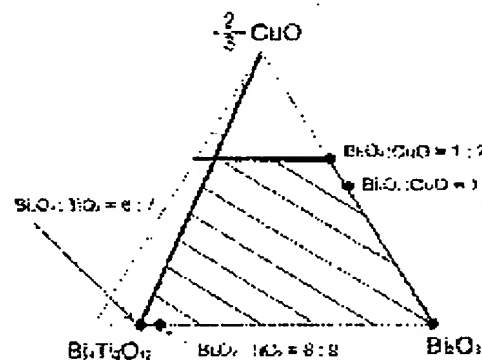
Priority number : 2003144085 Priority date : 21.05.2003 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR PRODUCING SINGLE CRYSTAL OF MULTI-ELEMENT OXIDE CONTAINING BISMUTH AS CONSTITUTING ELEMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a means for producing an oxide single crystal by which the oxide single crystal having excellent crystallinity can be produced regardless of a manufacturing method when a multi-element oxide single crystal containing Bi as a constituting element such as expressed by formula:  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{A}_m-1\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$  (wherein A represents Sr, Ba, Ca, Bi or the like, and B represents Ti, Ta or Nb) is produced.

**SOLUTION:** In the method for producing the multi-element oxide single crystal, a flux consisting of a composition satisfying, in a molar ratio,  $0 < \text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$  and  $0 \leq \text{TiO}/\text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$  is deposited on a substrate, and then a single crystal thin film is deposited on the substrate via the flux deposition layer. Alternatively, a melt consisting of a composition which includes a raw material and a flux and has the above molar ratios is prepared, and the melt is cooled to thereby grow a single crystal. Alternatively, a flux consisting of CuO is deposited on a substrate, and then  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  to  $\text{Bi}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  which contains excess Bi as compared with the composition of the objective film is deposited to thereby supply Bi-Ti-O to the flux deposition layer and form a single crystal of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  on the substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-1987

(P2005-1987A)

(43) 公開日 平成17年1月6日(2005.1.6)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C30B 29/22

C30B 9/12

C30B 19/02

H01L 27/105

F I

C30B 29/22

C30B 9/12

C30B 19/02

H01L 27/10 444C

テーマコード(参考)

4G077

5F083

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-150881(P2004-150881)  
 (22) 出願日 平成16年5月20日(2004.5.20)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-144085(P2003-144085)  
 (32) 優先日 平成15年5月21日(2003.5.21)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
 (74) 代理人 100108671  
 弁理士 西 義之  
 (72) 発明者 鯉沼 秀臣  
 東京都杉並区荻窪3-47-8  
 (72) 発明者 松本 祐司  
 神奈川県横浜市青葉区榎が丘14-3-4  
 O7  
 (72) 発明者 高橋 電太  
 東京都世田谷区瀬田1-16-24  
 Fターム(参考) 4G077 AA03 BC02 BC41 DA03 DA05  
 DA11 DB08 ED06 HA06 SA04  
 SB01 TA04 TB05

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】  $(Bi_2O_2)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  (A=Sr, Ba, Ca, Bi など, B=Ti, Ta, Nb) で示されるような、Bi を構成元素に含む多元系酸化物単結晶を製造する際に、製造方法に係わらず結晶性の優れた酸化物単結晶を製造できる手段を提供すること。

【手段】 基板上に予めモル比で  $0 < CuO / Bi_2O_3 < 2$ 、 $0 \leq TiO / Bi_2O_3 < 7/6$  の組成物からなるフラックスを堆積させてから、該フラックス堆積層を介して基板上に単結晶薄膜を堆積させる。又は、原料とフラックスを含めた組成が上記のモル比の組成物からなる融液を作製し、これを冷却して単結晶を育成する。又は、基板上にCuOからなるフラックスを堆積させてから、ターゲットとして目的膜の組成よりBi過剰の  $Bi_6Ti_3O_{12} \sim Bi_8Ti_3O_{12}$  を使用して堆積することによりBi-Ti-Oを該フラックス堆積層に供給するとともに基板上に  $Bi_4Ti_3O_{12}$  の単結晶薄膜を形成させる。

【選択図】 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基板上に予めモル比で  $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$  の  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$  の2元系又は  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$  の3元系組成物からなるフラックスを堆積させてから、該フラックス堆積層を介して基板上に単結晶薄膜を堆積させることを特徴とするビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法。

## 【請求項2】

基板上に  $\text{CuO}$  からなるフラックスを堆積させてから、ターゲットとして目的膜の組成より  $\text{Bi}$  過剰の  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_{12} \sim \text{Bi}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  を使用して堆積することにより  $\text{Bi} - \text{Ti} - \text{O}$  を該フラックス堆積層に供給するとともに基板上に  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の単結晶薄膜を形成させることを特徴とするビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法。

10

## 【請求項3】

前記フラックス及び単結晶薄膜の堆積をスパッタ法、MBE法、パルスレーザー堆積法、又はMOCVD法で行うことを特徴とする請求項1又は2記載の酸化物単結晶の製造方法。

## 【請求項4】

基板が  $\text{SrTiO}_3(001)$  基板、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板、 $\text{Si}$  基板、 $\text{LaAlO}_3$  基板、 $\text{MgO}$  基板、又は  $\text{NdGaO}_3$  基板であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の酸化物単結晶の製造方法。

## 【請求項5】

原料とフラックスを含めた組成がモル比で  $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$  の  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$  の2元系又は  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$  の3元系組成物からなる融液を作製し、これを冷却して単結晶を育成することを特徴とするビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法。

20

## 【請求項6】

ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{CaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、又は  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の酸化物単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フラックスを使用して結晶性の優れた薄膜又はバルクの、ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  などの、ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶薄膜を作製する方法として、スパッタ法、MBE法、パルスレーザー堆積法、MOCVD法などが知られている（例えば、特許文献1～6）。また、単結晶の製造方法の一つとして、原料の他に目的物質と反応せず、分離が容易な化合物を融剤（フラックス）として選び、溶液中で単結晶を育成するフラックス法が知られている（特許文献7）。フラックス法による  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のバルク単結晶の製造はフラックスとして  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  が用いられていた（非特許文献1, 2）。

40

## 【0003】

フラックスは単結晶を作製する際に使用される添加物である。フラックスは結晶の成長を促進し、合成温度を低下させる、熱力学的に不安定な物質を合成することを可能にする。このフラックスを薄膜プロセスに応用したものがフラックスエピタキシーである（非特許文献3, 4）。最近では、このフラックスエピタキシーによってバルクの単結晶レベルの高品質な薄膜を作製できることが分かってきている。

## 【0004】

本発明者らは、先に、3相エピタキシャル法を用いた単結晶酸化物薄膜の製造方法に関

50

する発明について特許出願した（特許文献8）。この方法は、基板上に予めフラックス材料を堆積させてからフラックス層を介して高品質な薄膜を堆積させる方法であり、フラックス材料にはBa-Cu-Oを用いている。これはバルク単結晶ですでに知られているフラックス材料であり、このフラックス材料はNdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>単結晶の構成元素となる。

【0005】

【特許文献1】特開昭61-61240号公報

【特許文献2】特開昭63-171869号（特許第2547203号）公報

【特許文献3】特開昭63-171870号（特許第2547204号）公報

【特許文献4】特開平05-246722号（特許第3195827号）公報

【特許文献5】特開平09-67197号公報

10

【特許文献6】特開平10-158094号（特許第2939530号）公報

【特許文献7】特開平10-338599号公報

【特許文献8】特開2002-68893号公報

【非特許文献1】Yoichiro Matsuda, Hiroshi Matsumoto, Akira Baba, Takashi Goto, and Toshio Hirai, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, (1992) 3108

【非特許文献2】Rintaro Aoyagi, Hiroaki Takeda, Soichiro Okamura, Tadashi Shiosaki, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001) 5671

【非特許文献3】K. S. Yun, B. D. Choi, Y. Matsumoto, J. H. Song, N. Kanda, T. Itoh, M. Kawasaki, T. Chikyow and P. Ahmet, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 80, 61-63 (2002)

【非特許文献4】高橋 竜太他「第50回応用物理学関係連合講演会講演予稿集」p658, (2003.3)

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のような、スパッタ法、MBE法、パルスレーザー堆積法、MOCVD法などの手法を用いて基板上に薄膜を堆積すると、蒸気圧の高いBiが欠損した薄膜になる傾向がある。また、特許文献6記載のように、Bi過剰の雰囲気下で薄膜を作製する方法では、Biを過剰に含み過ぎてしまい、結晶性が劣ってしまう。また、一般式(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (A=Sr, Ba, Ca, Bi など, B=Ti, Ta, Nb)で示されるピスマス層状強誘電材料であるBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、Bi<sub>4</sub>BaTi<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、Bi<sub>4</sub>SrTi<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、Bi<sub>4</sub>CaTi<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、又はSrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>などの強誘電体酸化物はBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フラックスを利用して単結晶を作製しているが、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フラックスは環境に有害なBiを用いているため、その使用量を減らす必要がある。

30

【0007】

本発明は、従来の方法の上記のような問題点を解消して、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、Bi<sub>4</sub>BaTi<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、Bi<sub>4</sub>SrTi<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、Bi<sub>4</sub>CaTi<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、又はSrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>などのBiを構成元素に含む多元系酸化物単結晶を製造する際に、製造方法に係わらず結晶性の優れた酸化物単結晶を製造できる手段を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、Biを構成成分とする薄膜又はバルク単結晶を製造する方法であり、基板上に薄膜を形成する場合は、予めフラックス層を基板に堆積させ、このフラックス層を介して基板上にBiを構成成分とする単結晶薄膜を堆積させる。また、バルクの単結晶を育成する場合は、酸化物単結晶育成用原料とフラックスにより融液を作製し、これを徐々に冷却して目的の結晶核を発生させて結晶を育成する、いわゆるフラックス法によって結晶性の優れた酸化物単結晶を製造する。

40

【0009】

すなわち、本発明は、(1)基板上に予めモル比で0<CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><2、0≤TiO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><7/6のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuOの2元系又はBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-TiOの3元系組成物からなるフラックスを堆積させてから、該フラックス堆積層を介して基板上に

50

単結晶薄膜を堆積させることを特徴とするビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法、である。

【0010】

また、本発明は、(2) 基板上にCuOからなるフラックスを堆積させてから、ターゲットとして目的膜の組成よりBi過剰の $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_{12} \sim \text{Bi}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を使用して堆積することによりBi-Ti-Oを該フラックス堆積層に供給するとともに基板上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶薄膜を形成させることを特徴とするビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法、である。

【0011】

また、本発明は、(3) 前記フラックス及び単結晶薄膜の堆積をスパッタ法、MBE法、パルスレーザー堆積法、又はMOCVD法で行うことを特徴とする上記(1)又は(2)の酸化物単結晶の製造方法、である。

【0012】

また、本発明は、(4) 基板が $\text{SrTiO}_3$ (001)基板、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板、Si基板、 $\text{LaAlO}_3$ 基板、 $\text{MgO}$ 基板、又は $\text{NdGaO}_3$ 基板であることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかの酸化物単結晶の製造方法、である。

【0013】

また、本発明は、(5) 原料とフラックスを含めた組成がモル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ の $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ の2元系又は $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$ の3元系組成物からなる融液を作製し、これを冷却して単結晶を育成することを特徴とするビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法、である。

【0014】

また、本発明は、(6) ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{CaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、又は $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の酸化物単結晶の製造方法、である。

【0015】

モル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ の $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ の2元系又は $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$ の3元系組成物からなるフラックス層を使用し、該フラックス層を介して酸化物単結晶薄膜を基板上に堆積させると、フラックスなしや $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 単独フラックス使用の時に比べ結晶性がよい薄膜を作製することができる。これは、CuOの含有によりフラックスの融点が高くなるとともに、CuOが一種の触媒的に振る舞い、薄膜の結晶成長を制御し、結晶性が良くなり、かつ表面が原子レベルで平坦な薄膜を作製できると考えられる。TiOはCuOの上記の作用を助長する役割をする。

【0016】

また、基板上にCuOからなるフラックスを堆積させてから、ターゲットとして目的膜の組成よりBi過剰の $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_{12} \sim \text{Bi}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を使用して堆積することによりBi-Ti-Oを該フラックス堆積層に供給するとともに基板上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶薄膜を形成させる場合は、Biの過剰成分はフラックスとして振る舞い、最終的にはBi-Cu-Oフラックスとして機能することになる。この方法は、Tiを成分としない $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 又は $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ などの単結晶薄膜の製造に好ましい方法である。

【0017】

従来のフラックスなしの薄膜では欠陥、転位が観察されたり、c軸長がバルクの値と異なったりしている。しかし、CuOの入った上記の2元系又は3元系組成物からなるフラックスやCuO単独からなるフラックスを用いてBiを構成成分とする単結晶薄膜を作製することによって、広範囲で欠陥、転位のない平坦な薄膜、優れた結晶性をもつ薄膜作製が可能となる。

【0018】

また、フラックス法によるバルク単結晶の成長に原料とフラックスの混合組成を上記B

$\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ の2元系又は $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{CuO}$ の3元系組成物とした場合は、 $\text{CuO}$ は酸化物単結晶の成長において触媒的に振る舞い、酸化物単結晶の結晶性の制御を行い、かつ、蒸気圧が高い $\text{Bi}$ の蒸発を防ぐ役割を果たす。

#### 【0019】

すなわち、本発明のフラックスを使用する結晶成長法においては、結晶成長を始める時のすべての原料組成(初晶領域)が重要であり、薄膜作製の場合、上記組成が初晶領域となり、バルク単結晶の場合は、原料とフラックスを含めた組成が初晶領域となる。

#### 【発明の効果】

#### 【0020】

以上のとおり、本発明の方法によれば、ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法において、薄膜及びバルクの酸化物単結晶の製造に適用して結晶性の優れた単結晶を作製することができ、かつフラックスとして $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ の2元系又は $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{TiO}$ の3元系組成物または $\text{CuO}$ 単独を用いることにより環境に有害な $\text{Bi}$ の使用量を減らしても $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 単独フラックス使用時と同等な結晶性を持つ単結晶を作製できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0021】

図1に、本発明の製造方法において、薄膜堆積の場合のフラックス又はバルク単結晶製造の場合の原料とフラックスを合わせた組成の $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{TiO}$ 系3元系組成図を示す。図1に示すように、この組成は、モル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ の範囲のものである。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の融点は $850^\circ\text{C}$ 、 $\text{CuO}$ の融点は $1200^\circ\text{C}$ である。 $\text{CuO}$ が混ざるほど融点は高くなる。 $\text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3$ が2未満では融点が $1000^\circ\text{C}$ 以下であり、フラックスとして機能するが、この範囲より大きくなると融点が高くなり、液体になりにくくなるためフラックスとして用いることが困難となる。より好ましい範囲は、モル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 4/3$ である。

#### 【0022】

また、一般式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_A \text{B}_{3-1} \text{O}_{3+1}$  ( $A=\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Bi}$  など,  $\text{B}=\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$ )で示される強誘電材料であるビスマス含有多元系酸化物は分解熔融型化合物なので、 $\text{Bi}$ が多い領域からのみ析出させることができる。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 状態図から、 $\text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3$ が $7/6$ より大きくなると、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ と $\text{TiO}_2$ が析出してしまうので好ましくない。より好ましい範囲は、モル比で $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 9/8$ である。

#### 【0023】

本発明の方法において用いる基本工程を説明する。フラックス層の堆積、シード層の堆積、目的とする単結晶薄膜層の堆積とも共通して、通常のパルスレーザー堆積(PLD)法、スパッタ法、MBE法、MOCVD法などを適用できるが、以下にはPLD法を用いる場合について図2に基づいて詳述する。

#### 【0024】

PLD法に用いる成膜装置としては、各種の構造のものが知られており、本発明の方法において適宜使用できる。成膜装置は、真空に引くことのできるチャンバーの内部に単結晶基板1を保持して、基板1をその裏面側のヒータ2によって加熱する。チャンバー内にターゲットを置き、チャンバーの外のKrFレーザー3をターゲット4, 5, 6に照射してターゲットの表面を蒸発させる。単結晶層の堆積の際のターゲットとしては、成膜目的の強誘電体酸化物と同じ組成、構造を持つ多結晶焼結体を用いる。ターゲットの蒸気7は基板1まで到達し加熱された基板1上にフラックス層を介して堆積する。

#### 【0025】

チャンバーにはガス導入口8が設けられており、酸素ガスを供給してチャンバー内の酸素分圧を調整できるようになっている。PLD法では、一般に、蒸着と同時に $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ などの酸化ガスをチャンバー内に導入して成膜中の膜を酸化させることができる。

#### 【0026】

このような装置の具体例は、例えば、特開平7-267791号公報、特開平5-43390号公報に開示されている。前者はチャンバー内の上方に基板を、下方に基板と対向させてターゲットを置き、基板の近くに酸素導入口を設けた例である。後者は酸素ガスが基板近傍を平行に流れるようにしたものである。基板1としては $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板、 $\text{Si}$ 基板、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板、 $\text{LaAlO}_3$ 基板、 $\text{MgO}$ 基板、 $\text{NdGaO}_3$ 基板などを使用する。

#### 【0027】

本発明の方法は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{CaTi}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、又は $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ など $\text{Bi}_2\text{O}_3$ をフラックスとして使用している酸化物単結晶材料の製造に適用できるが、以下は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶薄膜を製造する場合を例に具体的に説明する。

#### 【0028】

基板上に予めモル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ の $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$ 系3元系組成物からなるフラックスを堆積させてから、該フラックス堆積層を介して基板上に単結晶薄膜を堆積させる場合の工程は下記のとおりである。

#### 【0029】

まず、第一工程として、外部からステッピングモータを遠隔操作してターゲットを選択する。複数ターゲットの場合は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 組成のターゲットをそれぞれ選択し、アブレーションするレーザーのエネルギー、またはパルス数を変化させ、モル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ の $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ の2元系又は $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$ の3元系組成物になるようにそれぞれ別々にアブレーションする。単一ターゲットの場合には組成が上記の範囲になるように作製したものを使用する。なお、基板1の上には予め目的とする単結晶膜の組成からなるシード層を堆積させておいてもよい。第一工程は、好ましくは酸素圧10~400Pa程度の酸素雰囲気中、基板温度400~600℃程度で行う。

#### 【0030】

第二工程として、第一工程と同じチャンバー内において、基板温度を上昇させる。好ましくは酸素圧10~70Pa程度の酸素雰囲気中、基板温度はフラックス層が蒸発しない温度、すなわち650~750℃程度とする。

#### 【0031】

第三工程として、ターゲットとして $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を使用して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の蒸気から目的の酸化物の気相種をフラックス層を介して堆積させ、高品質な薄膜を形成する。薄膜は、10~70Pa程度の酸素圧程度の真空中で作製するので、この条件下ではフラックス層はほぼ液体になっている。成膜完了後はフラックスは表面に液滴のように析出しているが、5% HCl溶液エッチングで除去することができる。

#### 【0032】

また、基板上に $\text{CuO}$ からなるフラックスを堆積させてから、該フラックス堆積層を介して基板上に $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_x$ 組成の $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ を供給し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の酸化物単結晶薄膜を作製する場合は、 $\text{Bi}$ の過剰成分はフラックスとして振る舞い、最終的には $\text{Bi}-\text{Cu}-\text{O}$ フラックスとして機能することになる。この方法は、 $\text{Ti}$ を成分としない $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ などの単結晶薄膜の製造に好ましい方法である。

#### 【0033】

基板上に $\text{CuO}$ からなるフラックスを堆積させてから、該フラックス堆積層を介して基板上に $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_x$ 組成の $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ を供給し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の酸化物単結晶薄膜を堆積させる場合の工程は下記のとおりである。

#### 【0034】

第一工程として、 $\text{CuO}$ 組成のターゲットを選択し、アブレーションしてフラックス層を形成する。チャンバー内の酸素圧は800~1300Pa程度、基板温度は750~850℃程度が好ましい。基板の上には予めシード層を堆積させておいてもよい。 $\text{CuO}$ フラックスの量とともに単結晶薄膜の結晶性が向上する傾向が見られ、厚み10nm程度以上、好ましくは20nm

10

20

30

40

50

程度以上堆積させるとよい。

#### 【0035】

第二工程として、ターゲットとして目的膜の組成よりBi過剰の $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_{12} \sim \text{Bi}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を使用して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の酸化物を堆積させる。チャンバー内の圧力は第一工程と同じでよい。800～1300Pa程度の酸素圧の真空下で薄膜を作製するので、この条件下ではフラックス層はほぼ液体になっている。なお、この方法の場合も、単結晶成長後に最表面に残ったフラックスはHCl溶液を用いる超音波洗浄などにより除去することができる。

#### 【0036】

本発明に関わる気相成長法をスパッタリング法とすることもできる。スパッタリング法では、プラズマ中に発生した高エネルギーのイオンがターゲットに入射して、そこからはじき出されたターゲットの原子が基板に飛来することで薄膜結晶を成長させる。 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ の2元系又は $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{TiO}$ の3元系組成物からなるフラックス層の組成の制御方法としては、単一ターゲットの場合にはモル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ の組成物になるように作製し、複数ターゲットの場合には $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ のターゲットをそれぞれスパッタする割合を調整したり、それぞれのターゲット上を基板が通過する時間を調整したりすればよい。

#### 【0037】

本発明に関わる気相成長法を化学気相成長(CVD)法とすることもできる。化学気相成長法では、構成元素を蒸気圧の高い有機金属分子として準備し、この分子をアルゴンなどの気体によって薄膜成長室に運搬する。基板上で有機分子が分解して有機成分が飛び去り、金属元素のみが基板上に留まって薄膜が成長する。

#### 【0038】

構成元素それぞれの有機金属分子の流量を調節するためには、分子を蒸発させている容器の温度調節を行うか、あるいは分子が通過する管のバルブを調節する。上記構成の成膜装置において、複数の元素の有機金属分子のそれぞれの供給管のバルブの開閉を様々に調節することで、任意の元素を供給できる。

#### 【0039】

本発明に関わる気相成長法を分子線エピタキシー(MBE)法とすることもできる。分子線エピタキシー法では原子フラックスを発生させるためのエフュージョンセル(Effusion Cell)を用い、ビスマス、チタン、銅などの構成元素をそれぞれ独立に供給する。融点が高い元素に対しては電子銃加熱形セルを使用することもできる。原子フラックス量の調節は、セルの温度、電子銃の出力、セル上部のシャッターの開閉によって行う。

#### 【0040】

次に、バルク $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶を作製する例について説明する。フラックス法に用いる装置として、1500℃まで上げられる高温電気炉、原料とフラックスを入れるための白金坩堝を使用する。図3に示すように、白金坩堝11は変形を防ぐためにアルミナ坩堝12の中に入れ、二つの坩堝間はアルミナ粉13で埋める。酸化物単結晶育成用原料とフラックスを全てかき混ぜた組成比をモル比で $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ となるようにする。すなわち、結晶成長を始める時のモル比を $0 < \text{CuO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 2$ 、 $0 \leq \text{TiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 < 7/6$ にする。

#### 【0041】

この原料+フラックス14を白金坩堝11に入れて、電気炉で1250℃まで加熱する。1250℃は通常1気圧で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が融解しはじめる温度として報告されている。この温度に12時間保持し、次いで、約3℃/hourから12℃/hourのゆっくりとした速度で冷却する。例えば、900℃まで120時間かけて徐々に冷却して目的の結晶核を発生させ、結晶を育成する。種結晶を使用して成長を行ってもよい。900℃からは6時間で室温にする。通常、このフラックス法では結晶を育成させた後もフラックスが残存している。白金坩堝内に硝酸などの酸の溶液を注いでフラックスから単結晶を分離して、坩堝から取り出す。フラックスが溶けない場合は、坩堝を加熱することによってフラックス相が硝酸に溶け、単結晶相

10

20

30

40

50



を得ることができる。

【実施例】

【0042】

実施例1

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  強誘電体薄膜を通常のパルスレーザー堆積法を用いて製造した。フラックス層を形成するための酸化物薄膜の堆積の際のターゲットとしては、 $\text{Bi}:\text{Ti}=2:1$  となる組成比の混合粉末と  $\text{CuO}$  粉末の焼結体 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CuO}=27:27:2$ ) を用いた。また、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  強誘電体薄膜を成膜するターゲットとしては、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  の粉末を目的の組成どおりに調合し、通常の電気炉中で  $700^\circ\text{C}$  で加熱して得られたものを用いた。

10

【0043】

パルスレーザー堆積装置を用いて、第一工程として、基板として、 $\text{SrTiO}_3(100)$  を用いた。ターゲットの選択は外部から遠隔操作でステッピングモータによって行った。パルスレーザーで  $\text{Bi}_2\text{TiO}_x$  を  $0.9\text{nm}$  の膜厚となるように基板上に堆積させ、ターゲットを  $\text{CuO}$  に変え、 $\text{CuO}$  を  $0.1\text{nm}$  の膜厚となるように堆積させた。これを1周期とし、堆積を合計20回行い、 $20\text{nm}$  の膜厚のフラックス層とした。1周期の膜厚を  $1\text{nm}$  とすることによって、膜厚方向に原子レベルで組成が混ざったフラックス層になっていた。第一工程の条件；基板温度： $500^\circ\text{C}$ 、酸素分圧： $70\text{Pa}$ 、KrFエキシマレーザー：出力  $1.8\text{ J/cm}^2$ 、周波数  $10\text{ Hz}$ 。

20

【0044】

次に、第二工程として、基板温度を10分で  $700^\circ\text{C}$  まで上げた。そして、 $700^\circ\text{C}$  で10分間保持した。

【0045】

第三工程として、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  組成のターゲットを使って、下記の条件によりフラックス層上に  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜を堆積した。薄膜の厚みは  $500\text{nm}$  であった。第三工程の条件；堆積速度： $8\text{ nm/分}$ 、堆積時間： $60\text{分}$ 、基板温度： $700^\circ\text{C}$ 、酸素分圧： $70\text{Pa}$ 、KrFエキシマレーザー：出力  $1.8\text{ J/cm}^2$ 、周波数  $10\text{ Hz}$

【0046】

作製した  $c$  軸配向の  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜についてAFMによる表面モフォロジーの観察、XRDによる結晶性の評価を行ったところ、図4（右）に示すように、AFMでは単位格子の  $c$  軸長の半分の高さに相当するステップ／テラス構造が見事に現れており、広範囲で原子レベルで平坦であった。また、図5に示すように、XRDでは一般的なPLD手法で作製した薄膜より  $(0014)$  ピークの半値幅が  $0.148$  から  $0.076$  と非常に向上していた。

30

比較例1

【0047】

実施例1のフラックス層を堆積させるときのターゲットに  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  を用いた。この成分は  $\text{CuO}$  を含有しない。フラックス層の厚さは  $20\text{nm}$  であった。その他は実施例1と同じ条件で  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜を作製した。フラックス層に  $\text{Ti}$  と  $\text{Cu}$  がいないために、図4（右）及び図5に示すように、結晶性が悪い薄膜になった。

40

実施例2

【0048】

原料とフラックスの合計の組成が、モル比で  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CuO}=10:3:1$  となるようにそれぞれの粉を合計  $80\text{g}$  秤量した。そして、瑪瑙乳鉢に入れかき回した。この際に、エタノールを入れ、粉が均一に混ざるようにした。エタノールが乾いてから、白金坩堝 ( $35\text{ml}$  サイズ) に粉を入れた。この白金坩堝をアルミナ坩堝の中に入れ、二つの坩堝間をアルミナの粉で埋めた。

【0049】

電気炉に入れ  $1250^\circ\text{C}$  まで4時間で加熱し、 $1250^\circ\text{C}$  で12時間放置した。そして、 $900^\circ\text{C}$  まで120時間かけてゆっくりと温度を下げた。そして、 $900^\circ\text{C}$  からは6時間で室温まで温度を下げた。単結晶はフラックスで覆われ、白金坩堝から離れないので、濃硝酸を使用して、フ

50

ラックス相を溶かした。

【0050】

図6（右）に、得られたバルクの単結晶の外観形状の観察結果を図面代用の光学写真で示す。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の不純物となり得るCuを粉全体の7mol%も入れたにもかかわらず、図6（右）で分かるとおり、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 量を減らしたラックスで非特許文献2に報告されているのと同じ位の大きさ（約1cm）のバルク単結晶を育成することができた。

比較例2

【0051】

実施例2より $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 量が多くCuOを含まない $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=11:3$ のモル比で粉を合計80g秤量した。そして、瑪瑙乳鉢に入れかき回した。この際に、エタノールを入れ、粉が均一に混ざるようにした。エタノールが乾いてから、白金坩堝（35mlサイズ）に粉を入れた。この白金坩堝をアルミナ坩堝の中に入れ、坩堝間をアルミナの粉で埋めた。

【0052】

電気炉に入れ1250℃まで4時間で加熱し、1250℃で12時間放置した。そして、900℃まで120時間かけてゆっくりと温度を下げた。そして、900℃からは6時間で室温まで温度を下げた。単結晶はフラックスで覆われ、白金坩堝にこびりついていた。濃塩酸を使用して、フラックス相を溶かし、単結晶を得た。

【0053】

図6（左）に、得られたバルクの単結晶の外観形状の観察結果を図面代用の光学写真で示す。図6（左）で分かるとおり、非特許文献2に報告されているのと同じ位の大きさ（約1cm）のバルク単結晶を育成することができた。

実施例3

【0054】

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 誘電体薄膜を通常のパルスレーザー堆積法を用いて製造した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体薄膜を成膜するターゲットとしては実施例1と同じものを用いた。CuOフラックスの堆積の際のターゲットはCuO粉末の焼結体を用いた。基板温度：800℃、酸素分圧：800Pa、KrFエキシマレーザー：出力1.8 J/cm<sup>2</sup>、周波数10 Hzの条件で $\text{Bi}_2\text{TiO}_x$ を膜厚20nmで基板上にシード層として堆積させたSrTiO<sub>3</sub>(100)を基板として用いた。

【0055】

第一工程として、CuOをターゲットとして用いて、基板温度：800℃、酸素分圧：800Pa、KrFエキシマレーザー：出力1.8 J/cm<sup>2</sup>、周波数10 Hzの条件でシード層上にCuOを膜厚20nm堆積させた。

【0056】

第二工程として、 $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_x$ 組成のターゲットを使って、基板温度：800℃、酸素分圧：800Pa、KrFエキシマレーザー：出力1.8 J/cm<sup>2</sup>、周波数10 Hz、堆積速度：8 nm/分、堆積時間：60分の条件でCuOフラックス層上に膜を堆積した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 組成よりも過剰のBiOはCuO-BiOのフラックスとして振る舞い、表面に析出する。これにより $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜が形成された。薄膜の厚みは300nmであった。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の最表面に残ったフラックスを5 Vol%のHCl溶液を用いて2秒間超音波洗浄して除去した。得られた薄膜は数ミクロンの大きいグレインをもつ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶膜であった。

比較例3

【0057】

CuOのフラックスを使用しなかった他は実施例1と同じ条件で膜を堆積した。図7に、実施例3（右）及び比較例3（左）で堆積した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜表面のAFM像を示す。CuOフラックスを使用しない図7（左）では、高倍率において、ステップ基板からのディスロケーションが細かく観察される。一方、CuOフラックスを使用した図7（右）では、ディスロケーションは観察されず、広範囲（5ミクロン角）において、原子レベル

で平坦な薄膜を得ることができた。このAFMの結果はTEM観察でも確認でき、図8（上）に示す比較例3で見られるステップ基板からのディスロケーションは、図8（下）に示す実施例3ではなくすることができた。

・【産業上の利用可能性】

・【0058】

本発明の方法は、欠陥のない $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などの単結晶薄膜材料やバルク材料の作製技術として重要であり、これらの材料はさらに薄膜を堆積させる基板材料や鉛フリーの不揮発性強誘電体メモリー材料としての実用化が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】図1は、本発明の製造方法において、薄膜堆積の場合のフラックス又はバルク単結晶製造の場合の原料とフラックスを合わせた組成の $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CuO--TiO}_2$ 系3元系組成図である。

【図2】実施例1及び比較例1に用いたパルスレーザー堆積法の装置の概略図である。

【図3】実施例2及び比較例2に用いたフラックス法の装置の概略図である。

【図4】実施例1（右）及び比較例1（左）のAFMによる表面モフォロジーの観察結果を示す図面代用写真である。

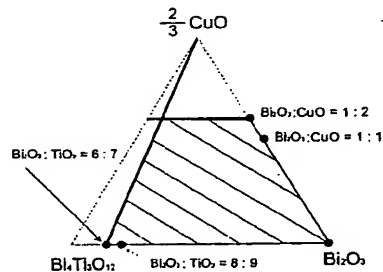
【図5】実施例1及び比較例1のXRDパターンの比較図（上： $2\theta-\theta$ 、下(0014)ピークのロッピングカーブ）である。

【図6】実施例2（右）及び比較例2（左）の単結晶の外観形状の観察結果を示す図面代用光学写真である。

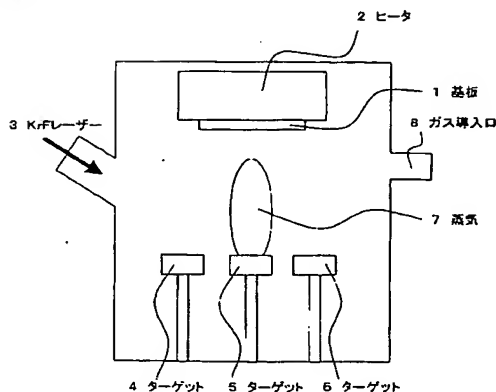
【図7】実施例3（右）及び比較例3（左）の単結晶薄膜の外観形状の観察結果を示す図面代用AFM写真である。

【図8】実施例3（下）及び比較例3（上）の単結晶薄膜の外観形状の観察結果を示す図面代用TEM写真である。

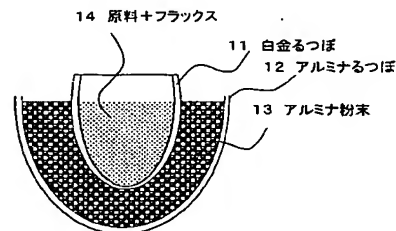
【図1】



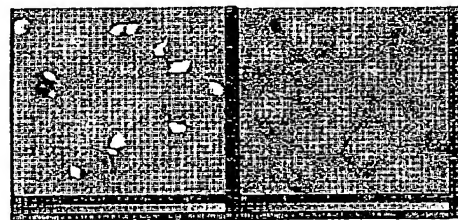
【図2】



【図3】

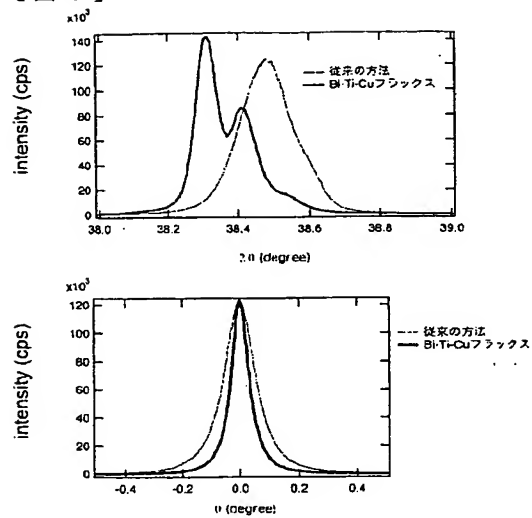


【図4】

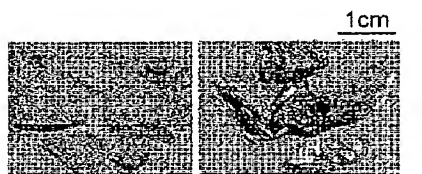


(左)従来の方法で作製した薄膜 (右)Bi-Ti-Cu フラックスを用いて作製した薄膜

【図 5】

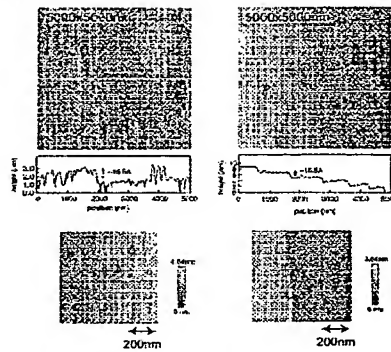


【図 6】



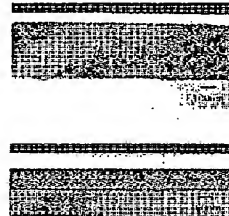
$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2 = 11:3$      $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CuO} = 10:3:1$   
(mol ratio)

【図 7】



比較 AFM 像(左:フラックス未使用、右:CuO フラックス使用)

【図 8】



比較 TEM 像(上:フラックス未使用、下:CuO フラックス使用)

---

フロントページの続き

- F ターム(参考) 5F083 FR01 HA08 HA10 JA17 PR21 PR22 PR33

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**